

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Juli 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/49817 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00 BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinweg 3, 67117 Limburgerhof (DE). BERTLEFF, Werner [DE/DE]; Franz-Marc-Str. 12, 68519 Viernheim (DE). NEUMANN, Peter [DE/DE]; Poststr. 28, 68309 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00048
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Januar 2001 (04.01.2001) (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 00 223.4 5. Januar 2000 (05.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
Veröffentlicht: — Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAHNS, Ekkehard [DE/DE]; Wintergasse 19/2, 69469 Weinheim (DE).
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULE PREPARATIONS AND DETERGENTS AND CLEANING AGENTS CONTAINING MICROCAPSULES

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELZUBEREITUNGEN UND MIKROKAPSELN ENTHALTENDE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention concerns microcapsule preparations containing microcapsules that have a core made of a hydrophobic material including at least one odorous or scent substance and a capsule envelope, which can be obtained by i) radical polymerization of ethylenically unsaturated monomers comprising 30 to 100 weight percent of one or more C₁-C₂₄-alkylester of acrylic and/or methacrylic acid, 0 to 70 weight percent of one bifunctional or polyfunctional monomer, 0 to 40 weight percent of other monomers or ii) acid-induced condensation of melamine formaldehyde precondensates and/or the C₁-C₄-alkylethers thereof. The invention also concerns detergent or cleaning agent compositions containing said microcapsules.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Mikrokapselzubereitungen, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens eine Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die erhältlich ist durch entweder i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die umfassen: 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, 0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren, 0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern. Beschrieben werden ferner Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die die Mikrokapseln enthalten.

WO 01/49817 A2

Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wobei die Mikrokapseln in ihrem Kern einen Duft- oder
10 Riechstoff enthalten.

Die meisten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten Duft- oder Riechstoffe, um den Zusammensetzungen selbst oder den damit behandelten Textilien oder Oberflächen einen angenehmen
15 Duft zu verleihen. Bei den Duft- oder Riechstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, die gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Oxidation mehr oder weniger empfindlich sind. Es kann daher zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder
20 Reinigungsmittel, wie z. B. Tensiden oder Bleichmitteln, kommen, wodurch der Riechstoff zersetzt und/oder die Geruchsnote verändert wird. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beige-
25 mischten Riechstoffmenge sich bereits vor dem Anwendungszeitpunkt verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten.

30

So offenbart die US 5,188,753 eine Detergenzzusammensetzung, die neben oberflächenaktiven Substanzen Riechstoffteilchen enthält, die einen in einem festen Kern aus Polyethylen, Polyamid, Polystyrol oder dergleichen dispergierten Riechstoff enthalten, wobei
35 die Teilchen in einer zerbrechlichen Hülle aus z. B. Harnstoffformaldehydharzen eingekapselt sind. Die Kapseln zerbrechen bei mechanischer Einwirkung und setzen dabei den eingeschlossenen Riechstoff frei.

40 Die EP-A-0 457 154 beschreibt Mikrokapseln, die durch Polymerisation von Monomeren erhältlich sind, die zusammen mit einem Lösungsmittel und einem Radikalstarter als disperse Phase einer

2

stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegen, wobei die Polymerisation durch Erhöhung der Temperatur ausgelöst wird.

Die EP-A-0 026 914 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 5 Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende Material dispergiert ist.

Die DE 199 32 144.2 betrifft Zubereitungen von Mikrokapseln, die 10 in ihrem Kern einen Duft- oder Riechstoff enthalten und deren polymere Hülle durch eine Änderung des pH-Wertes destabilisiert werden kann, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die die Mikrokapseln enthalten.

15 Aus der EP 0 839 902 sind Bleichhilfsmittel enthaltende Mikrokapseln bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Duft- oder Riechstoff enthaltende Mikrokapselzubereitungen oder solche Mikrokapseln enthaltende Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, bei denen die mechanische Stabilität der Kapselhülle so ausgewählt ist, dass der die Mikrokapseln beim Wasch- oder Reinigungsvorgang oder bei der späteren Handhabung der behandelten Textilien oder Oberflächen zerbrechen und ihren Inhalt freigeben. 25

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Duft- oder Riechstoff enthaltende Mikrokapseln gelöst wird, deren Kapselhülle durch Polymerisation acrylischer Monomere oder durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern erhältlich ist. 30

Die Erfindung betrifft daher eine Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, 35 das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die erhältlich ist durch entweder

- i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die umfassen:

40

30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder

45

3

- ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern.

Der mittlere Durchmesser der Mikrokapseln liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 µm, insbesondere 3 bis 50 µm. Das Verhältnis von Wandstärke zum Durchmesser der Mikrokapseln liegt vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,1, insbesondere 0,01 bis 0,05.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Waschmittelzusammensetzung für Textilien und eine Reinigungsmittelzusammensetzung für nichttextile Oberflächen, die Haut oder Haare, welche eine vorstehende Mikrokapselzubereitung enthält.

Unter einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patschuli, Balsamessenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α-Ionon, β-Ionon, γ-Ionon, α-Isomethylionon, Methylcedrylon, Methyl-dihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-ke-ton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-indan, Hydroxyphenylbutanon, Benzophenon, Methyl-β-naphthyl-ke-ton, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexyl-carboxaldehyd, Formyl-tricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von Phenyl-acetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cumarin, Decalacton-γ, Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-γ-2-benzopyran, β-Naphthol-methylether, Ambroxan,

Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryophyllenalkohol, Tricyclodecenylpropionat, Tricyclodecenylacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butyl-cyclohexylacetat.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-butyl-cyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenylacetat und Tricyclodecenylpropionate.

Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie z. B. Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskät, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind: Phenylethylalkohol, Terpeneol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanolacetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Der Duft- oder Riechstoff kann als alleiniges hydrophobes Material den Kern der Mikrokapseln bilden. Alternativ können die Mikrokapseln neben dem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material enthalten, in dem der Duft- oder Riechstoff gelöst oder dispergiert ist. So ist z. B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Löse- oder Dispergiermittel von Vorteil. Ebenso kann zur Erhöhung der Hydrophobie dieses Duft- oder Riechstoffs diesem ein weiteres hydrophobes Material beigefügt werden.

Zu den hydrophoben Materialien, die neben dem Duft- oder Riechstoff als Kernmaterial eingesetzt werden können, zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z. B. Diethylphthalat, Di-

5

butylphthalat, Diisohexylphthalat, Dioctylphthalat, Alkylnaphthaline, Dodecylbenzol, Terphenyl und teilweise hydrierte Terpene.

- 5 Das den Duft- oder Riechstoff enthaltende oder daraus bestehende hydrophobe Material wird so gewählt, dass es sich bei Temperaturen zwischen seinem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren lässt.
- 10 Vorzugsweise macht der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-%, des hydrophoben Kernmaterials aus. Das hydrophobe Material ist vorzugsweise bei 20 °C flüssig.
- 15 In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Kapselhülle der Mikrokapseln in der erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitung durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt. Die Kapselhülle wird durch Polymerisation von 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% (jeweils bezogen auf
- 20 das Gesamtgewicht der Monomeren), eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, der Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylacrylat,
- 25 iso-Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat,
- 30 Stearylacrylat und/oder Palmitylacrylat.
- 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, der Kapselhülle werden von bi- oder polyfunktionellen Monomeren, d. h. zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gebildet. Dies
- 35 sind z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von zweiwertigen C₂-C₂₄-Alkoholen ableiten, z. B. Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandiololdiacrylat, 1,4-Butandiololdimethacrylat, 1,6-Hexandiololdiacrylat und
- 40 1,6-Hexandiololdimethacrylat sowie Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat.

6

0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, der Kapselhülle können aus sonstigen Monomeren aufgebaut sein. Hierzu zählen insbesondere vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol, Vinylpyridin, Vinylester von C_1 - C_{20} -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat; Methacrylnitril, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat, Vinylcyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

10

Am Aufbau der Kapselhülle sind vorzugsweise im Wesentlichen keine anionogenen Monomere, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, und im Wesentlichen keine kationogenen Monomere, wie Aminoalkyl(meth)acrylate oder Aminoalkyl(meth)acrylamide, beteiligt.

15 Weiter sind am Aufbau der Kapselhülle vorzugsweise im Wesentlichen keine mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere beteiligt, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer oder basisch hydrolysierbar ist.

20

Die Mikrokapseln sind durch Polymerisation des die Kapselhülle konstituierenden Monomers oder Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion erhältlich, wobei die Ölphase aus dem oben erörterten hydrophoben Material besteht, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff enthält. Dieses Herstellungsverfahren ist an sich bekannt und z. B. in der EP-A-0 457 154 beschrieben.

Der Kern der Mikrokapseln wird von dem in Wasser emulgierbaren hydrophoben Material gebildet. Das hydrophobe Material dient gleichzeitig als Lösungs- oder Dispergiermittel für das bei der Herstellung der Kapselhüllen durch Polymerisation eingesetzte Monomergemisch. Die Polymerisation findet dann in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und einen Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler in dem hydrophoben Material löst und die so erhaltene Lösung in einem wässrigen Medium mit einem Emulgator und/oder Schutzkolloid emulgiert. Man kann jedoch auch zunächst die hydrophobe Phase oder Bestandteile davon in der wässrigen Phase emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren oder den Polymerisationsinitiator sowie die gegebenenfalls noch mitzuverwendenden Hilfsstoffe, wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das hydrophobe Material und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Da das hydrophobe Material in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt

werden soll, werden vorzugsweise nur solche hydrophobe Materialien eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser begrenzt ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Verkapselung des hydrophoben Materials in der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im hydrophoben Material auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im Wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Öltröpfchen Oligo- und Polymere, die weder in der Ölphase noch in der Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und an die Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der Wasserphase wandern. Dort bilden sie im Verlauf der weiteren Polymerisation das Wandmaterial, das schließlich das hydrophobe Material als Kern der Mikrokapselform umhüllt.

Zur Ausbildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion werden in der Regel Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwendet. Geeignete Schutzkolloide sind z. B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginate, Pectine, abgebaute Stärken und Kasein einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung ionischer Schutzkolloide. Als ionische Schutzkolloide lassen sich Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat, sowie Polymerisate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd anführen. Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als ionischen Schutzkolloide verwendeten Polymerisate haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 500 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in Gegenwart von radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise eingesetzten Mengen, z. B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu polymerisierenden Monomere, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder in den Monomeren löslich sind. Beispiele dafür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat, Dilaurylperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen.

8

Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei 40 bis 90 °C, durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei vermindertem oder erhöhtem Druck erfolgen, z. B. im Bereich von 0,5 bis 20 bar. Zweckmäßigerweise geht man so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloid und/oder Emulgatoren hydrophoben Materialien, Polymerisationsinitiatoren und Monomeren mit einem schnelllaufenden Dispergator auf die gewünschte Tröpfchengröße des hydrophoben Materials emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur des Polymerisationsinitiators erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Polymerisationsinitiators in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch weitere Zeit, z. B. 2 bis 6 Stunden lang fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen.

Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in zwei oder mehr Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall des Polymerisationsinitiators gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50 °C betragen. Im Allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40 °C, vorzugsweise 3 bis 30 °C.

Alternativ kann die Kapselhülle der in der erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitung enthaltenen Mikrokapseln durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende hydrophobe Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Schutzkolloids hergestellt werden. Ein derartiges Verfahren ist an sich bekannt und z. B. in der EP-A-0 026 914 beschrieben. Hierbei geht man im Allgemeinen so vor, dass man das hydrophobe Material in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, die vorzugsweise einen pH von 3 bis 6,5 aufweist, zu feinen Tröpfchen emulgiert. Zu der vorgelegten Emulsion wird unter Durchmischen die wässrige Lösung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates und/

oder dessen C₁-C₄-Alkylethers zugegeben. Bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, bevorzugt etwa 60 °C, bilden sich die Mikrokapseln aus. Nach Beendigung der Zugabe wird die Kondensation zu Ende geführt. Alternativ kann man die Kapseln bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C, bevorzugt etwa 35 °C, präformieren und anschließend die Temperatur erhöhen, um die Kapselwand zu härten. Zur Aushärtung der Kapselwand wird auf eine Temperatur von mindestens 50 °C, vorzugsweise 75 bis 95 °C, erwärmt.

- 10 Als Schutzkolloide sind insbesondere Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere geeignet. Vorzugsweise weisen diese einen K-Wert nach Fikentscher von 100 bis 170 oder Viskosität von 200 bis 5 000 mPa·s bei 489 s⁻¹ (gemessen bei 25 °C in 20 gew.-%iger wässriger Lösung bei pH 4,0 bis 7,0) auf. Bevorzugt sind Polymere mit
15 einem K-Wert von 115 bis 160 oder solche, deren Viskosität 400 bis 4 000 mPa·s beträgt.

Als wasserlösliche Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere kommen z. B. Polymerisate des Sulfoethyl(meth)acrylats, des Sulfopropyl(meth)acrylats, der Maleinimid-N-ethansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Betracht. Bevorzugt sind Polymere der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Polymere liegen in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Form der Alkalimetallsalze, insbesondere der Natriumsalze, vor. Als Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere kommen außer den Homopolymerisaten der genannten Monomere Copolymere in Betracht, die außer dem genannten Sulfonsäuregruppen-tragenden Monomeren C₁-C₃-Alkylacrylate, Hydroxy-C₂-C₄-alkylacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, Propylacrylat, Hydroxypropylacrylat und/oder N-Vinylpyrrolidon enthalten. Im Falle der Acrylate beträgt deren Anteil im Copolymerisat maximal 30 Gew.-%. Im Falle der Hydroxyalkylacrylate sollte deren Anteil nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Comonomeren, sein. Bei Copolymerisaten mit N-Vinylpyrrolidon liegt der Anteil an Sulfonsäuregruppen-tragenden Monomeren bei mindestens 5, vorzugsweise wenigstens 30 Gew.-%. Die Sulfonsäuregruppen-tragenden Homo- und Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die Anwendungsmenge an Schutzkolloid liegt in der Regel zwischen
40 1 und 5,5, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4,5 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase.

Als Ausgangsstoffe für die Kapselhülle eignen sich Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und/oder deren C₁-C₄-Alkylether, insbesondere Methylether, mit einem molaren Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1:1,5 bis 1:6, vorzugsweise 1:3 bis 1:6. Besonders bevorzugt sind Methylether-Vorkondensate mit einem molaren

10

Verhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0, insbesondere 1:3,5:2,2 bis 1:4,5:2,8. Vorzugsweise sind die eingesetzten Vorkondensate in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, ohne eine Trübung zu erzeugen.

5

Die Kondensation der Vorkondensate erfolgt im Allgemeinen bei einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise von 3,5 bis 5,5. Der pH-Wert der wässrigen Phase kann mit Säure, vorzugsweise mit Ameisensäure, eingestellt werden.

10

Die Dispergierung des hydrophoben Materials erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Homogenisier- oder Dispergiermaschinen, wobei diese Geräte mit oder ohne Zwangsdurchlaufvorrichtung versehen sein können. Die Kapselgröße kann über die Umdrehungszahl des

15 Dispergier- oder Homogenisiergeräts und/oder mit Hilfe der Konzentration des Schutzkolloids gesteuert werden. Dabei nimmt mit Erhöhung der Umdrehungszahl die Größe der dispergierten Teilchen ab. Mit steigender Viskosität der wässrigen Phase oder mit fallender Viskosität des Kernmaterials nimmt in der Regel die Tröpfchengröße und damit die Größe der Kapseln ab.

Es ist wichtig, dass die Dispergiergeräte zu Beginn der Kapselbildung eingesetzt werden. Bei kontinuierlich arbeitenden Geräten mit Zwangsdurchlauf ist es vorteilhaft, die Emulsion mehrmals
25 durch das Scherfeld zu schicken. Wenn die dispergierten Tröpfchen vom Wandmaterial umhüllt sind, erfolgt die Aushärtung der Kapseln vorteilhafterweise unter Rühren mit normalen Rührern, wie Ankerührer, Propeller- oder Impellerrührer. Es besteht sonst die Gefahr, dass die Kapseln im Scherfeld wegen der hohen Scherenergie
30 aufgebrochen werden und da die Kondensation des Vorkondensats bereits fortgeschritten ist, die Löcher nicht mehr geschlossen werden. Kapselbildung und Kapselgröße kann leicht unter einem Lichtmikroskop kontrolliert werden. Die noch nicht verkapselten Öltröpfchen laufen unter dem Deckglas auf dem Objektträger rasch
35 zusammen. Sind die Tröpfchen stabil, hat sich bereits eine feste Wand um diese herum abgeschieden. Die für den Einzelfall optimalen Bedingungen, wie Temperatur, pH, Rührer und die Zulaufgeschwindigkeit des Vorkondensates können anhand von Routineversuchen leicht ermittelt werden.

40

Die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen Kapseln können noch restlichen freien Formaldehyd enthalten. Der Formaldehyd-Restgehalt kann durch Zugabe von geeigneten Formaldehydfängern, wie Ethylenharnstoff und/oder Melamin gebunden werden. Vorteil-
45 hafterweise wird die Formaldehydentfernung unmittelbar im Anschluss an die Auskondensation (Härtung) durchgeführt.

11

Die nach einer der vorstehend geschilderten Vorgehensweisen erhaltenen Mikrokapseldispersionen können anschließend in üblicher Weise sprühgetrocknet werden. Zur Erleichterung der Redispergierung der sprühgetrockneten Mikrokapseln können den Dispersionen 5 vor der Sprühtrocknung gegebenenfalls zusätzliche Mengen an Emulgator und/oder Schutzkolloid zugegeben werden. Geeignete Emulgatoren beziehungsweise Schutzkolloide sind die vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Mikrokapseldispersion genannten. Im Allgemeinen wird die wässrige Mikrokapseldispersion in 10 einem Warmluftstrom zerstäubt, der im Gleich- oder Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom, mit dem Sprühnebel geführt wird. Die Eingangstemperatur des Warmluftstroms liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 160 °C, und die Ausgangstemperatur des Luftstroms liegt im Allgemeinen im Bereich 15 von 30 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C. Das Versprühen der wässrigen Mikrokapseldispersion kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filte- 20 rabscheidern. Die flüssigen oder sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen können zur Formulierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüs- 25 siger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben den erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen in der Regel weitere übliche Bestandteile. Zu den üblichen Bestandteilen von Waschmitteln für Textilien zählen unter anderem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder), d. h. anorganische Builder und/ 30 oder organische Cobuilder, Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside. Weitere Hilfs- und Begleitstoffe sind Stellmittel, Komplexbildner, Phosphate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-Release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, unverkapselte 35 Parfümöle, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen. Die Auswahl geeigneter Hilfsstoffe liegt im Rahmen des Fachwissens des Fachmanns. Zu den Waschmitteln zählen vorliegend auch Textilnachbehandlungsmittel, wie Weichspüler sowie imprägnierte Vliese, 40 die mit der feuchten Wäsche in den Wäschetrockner eingelegt werden und Zusätze, die bei der Wäsche getrennt vom Waschmittel zugesetzt werden.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen an- 45 organischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

12

Geeignete anorganische Builder sind z. B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z. B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 021 491, EP-A 0 087 035, US 4,604,224, GB-A 20 13 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und WO-A-94/24 251.

10

Weitere geeignete anorganische Builder sind z. B. amorphe oder kristalline Silikate, wie z. B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate, wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate, wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen, wie beispielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

13

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze, wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze, wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

20

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenoethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

25 Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

30

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

35 Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilders sind beispielsweise:

C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentan-40 tetracarbonsäure und Alkyl- und Alkylenbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkylen-Resten;

C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Glucosäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und -tricarbonsäure;

45

14

Aminopolycarboxylate, wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Serindiessigsäure;

- 5 Salze von Phosphonsäuren, wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphat).

Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische
10 Cobuilder sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

- 15 Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis 60 Gew.-%

- 20 aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert enthalten sein können.

- Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise
25 Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

- Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und
30 Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

- Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester
35 von C₁-C₈-Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

- Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen,
40 (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

- Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können dieses auch teilweise oder vollständig zu
45 Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete

15

Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie SE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Co-builder vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, insbesondere bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis

10 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10 000 bis 150 000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis

10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis
15 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis 80:20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis

20 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis
90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

25

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobutan im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

30

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, sind ebenfalls als organische Co-builder geeignet.

35

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis

40 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesät-

45 tigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizie-

16

rende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide, wie z. B.

- 5 saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide, wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu $M_w = 5\,000$, wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw.
- 10 Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- beziehungsweise Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrbasische C_1 - C_{22} -Alkohole, vgl. US 4,746,456.
- 15 Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute beziehungsweise abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Malein-
- 20 säure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

Polyglyoxylsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und

25 EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus

- 30 EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

Geeignet als organische Cobuilder sind auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - C_{25} -Mono- oder

- 35 -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellt, mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren beziehungsweise mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

- 40 Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10 000, vorzugsweise bis zu 5 000.

17

Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propy-
5 lenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxi-
den mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

10 Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus
US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984,
EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020.

Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf-
15 oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkyleno-
xide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299,
US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte
Cellulosen, wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose
oder Carboxymethylcellulose.

20

Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und
Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyl-
oxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von
15 000 bis 100 000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis
25 dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher
Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287,
DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

Geeignete Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellula-
30 sen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt
sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten.

Die erfindungsgemäßen Parfüme und Geruchsstoffe enthaltenden Mi-
krokapseln werden vorzugsweise in pulver- oder granulatförmigen
35 Waschmitteln sowie in Waschmitteltabletten eingesetzt. Dabei kann
es sich um klassische Vollwaschmittel oder konzentrierte bezie-
hungsweise kompaktierte Waschmittel handeln.

Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges
40 (Voll)Waschmittel, das Parfüme und Geruchsstoffe in Mikrokapseln
enthält, kann beispielsweise die nachstehende Zusammensetzung
aufweisen:

45

18

0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, wobei vorzugsweise maximal 8 Gew.-% LAS, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-% LAS in der Waschmittelformulierung enthalten sind,

5

0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,

0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines

10 organischen Cobuilders,

0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Perborat oder Per-carbonat,

15 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% erfindungs-gemäße Mikrokapseln,

0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5 Gew.-% eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,

20

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% Protease,

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% andere Waschmittelenzyme,

25

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,

ad 100 % übliche Hilfsstoffe und Wasser.

30

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1 200, insbesondere 500 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

35

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Shampoos, Badezusätzen, Allzweck-reiniger für nichttextile Oberflächen, z. B. aus Metall, lackier-tem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische

40 Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Erfin-dungsgemäße Reinigungsmittel enthalten neben der Mikrokapselzubereit-ung üblicherweise Tenside, z. B. anionische oder nichtioni-sche Tenside, Solubilisatoren, polymere Reinigungsverstärker, Farbstoffe, nichtverkapselte Duftstoffe und andere übliche Zu-
45 satzstoffe enthalten. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in HAPPI, Juni 1988, S. 78 (B. Milwidsky).

19

Reinigungsmittel können flüssig, pastös, schaumförmig oder fest formuliert werden. Beispielsweise werden maschinelle Geschirrspülmittel meist als Pulver, Granulat oder Tablette formuliert. Pulverförmige Formulierungen findet man auch bei abrasiven Scheu-
5 ermitteln.

Üblicherweise werden die Mittel in Form wässriger Konzentrate in den Handel gebracht, die unverdünnt oder verdünnt angewendet werden.

10

Typische Beispiele für anionische Tenside, die in Reinigungsmitteln zur Anwendung gelangen sind:

Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Oleinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,

15 α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate,

Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate,

Hydromischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate,

Fettsäureamid-(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate,

Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isothionate,

20 Sarkosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate,

Alkyl(ether)phosphate, Hydroxyalkylsarkosinate;

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind:

Fettsäureamidpolyglycolether, Fett- und Oxoalkoholpolyglycole-

25 ther, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester,

Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether,

alkoxylierte Triglyceride, Blockcopolymere von Ethylenoxid und

Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Sofern die nichtionischen Ten-

sidge Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventio-

30 nelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung

aufweisen.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester

35 (Esterquats).

Typische Beispiele für amphotere beziehungsweise zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

40

Eine Übersicht über geeignete Tenside findet sich beispielsweise in J. Falbe (Hrsg.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin 1987, S. 54-124. Als Tenside für Reinigungsformulierungen kommen auch die vorstehend für Waschmittel beschriebenen

45

Tenside in Betracht. Die Tenside sind in Mengen von 2,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt, enthalten. Üblicherweise handelt es sich bei den

20

Reinigungsmitteln um wässrige Lösungen mit einem Aktivsubstanzgehalt von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Gerüstsubstanzen (Builder): Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden als Builder in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere anorganische und/oder organische Komplexbildner verwendet, die vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Aminsalze und insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Zur Anwendung in Reinigerformulierungen kommen auch alle vorgehend für Waschmittel beschriebenen Builder und Cobuilder in Betracht. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich neben Polyphosphaten Zeolithe, Bicarbonate, Borate, Silicate oder Orthophosphate der Alkalimetalle.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylen-
diamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethyldiaminessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylen-
diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure).

Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder werden vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, Carboxylgruppen-enthaltende Verbindungen vorgeschlagen. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexierungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und deren Gemische.

40

Reinigungsverstärker können ausgewählt werden aus der Gruppe, die von wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycol und Carboxymethylcellulose gebildet wird.

45

pH-Wert-Regulatoren: Da viele Reinigungsmittel für den Haushalt im Allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d. h. ihre wässrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder 5 wässriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,0 bis 9,5 aufweisen, kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer beziehungsweise alkalischer Komponenten erforderlich sein.

10 Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate oder Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder deren Gemische.

15

Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler, wie beispielsweise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere Ethanol), Alkylarylsulfonate (insbesondere Toluol-, Xylol- und/oder Cumolsulfonat) und niedere Alkylsulfate (insbesondere Octyl- und 2-Ethylhexylsulfat). Als Lösungsvermittler sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75 °C, wie beispielsweise Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Butyldiglycol, sowie die Par-
20 tialether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen C₁- bis C₆-Alkoholen.

Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder
30 Terpenalkohole in Betracht. Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler kann 1:0 bis 5:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 3,5:1 betragen.

35 Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Oligoglyceringemische. Zur Verdickung kommt ferner ein Zusatz von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid in Betracht. Außerdem können die Reinigungsmittel Zusätze
40 an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmittel, etc. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können außerdem in folgenden Erzeugnissen zur Anwendung gelangen: Spül- und Nachbehandlungsmittel für Textilien, Leder, Holz und Böden mit Fliesen, Steinzeug, Linoleum oder PVC-Belägen, Reinigungsmittel für Teppichböden und Teppiche sowie Polstermöbel.
45

22

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht:

In einem zylindrisch geformten 4 l-Rührgefäß mit einem eingebau-
5 ten Zahnscheibenrührer (5 cm Durchmesser) werden 908 g Wasser und
200 g einer 20 %igen Lösung von Poly-2-acrylamidomethylpropansul-
fonsäure/Natriumsalz (Viskosität: 770 mPa·s, K-Wert 123) ge-
mischt, die Mischung mit Ameisensäure auf einen pH 4,5 gestellt
und auf 60 °C erhitzt. Zu der wässrigen Lösung werden dann bei ei-
10 ner Umdrehungsgeschwindigkeit von 4 500 Upm eine Ölphase aus
435 g Paraffinöl und 400 g einer Tannenduftmischung dispergiert.
Zu der erhaltenen farblosen Dispersion wird dann innerhalb von
60 min gleichmäßig eine auf pH 4,5 gestellte Lösung aus 120 g ei-
nes in Wasser klar löslichen, partiell methylierten Vorkondensats
15 (enthält etwa 2,3 CH₃O-Gruppen pro Melaminmolekül) aus 1 Mol Mela-
min und 5,25 Mol Formaldehyd in 132 g Wasser bei 60 °C zugegeben.
Nach insgesamt 65 min wird die entstandene Mikrokapseldispersion
mit einem Propellerrührer (500 Upm) bei 60 °C noch 3,5 h nachge-
rührt. Die Dispersion wird dann abgekühlt, auf pH 7,0 eingestellt
20 und über ein Sieb von 40 µm Maschenweite gesiebt, wobei ein Rück-
stand von 1 g Feststoff anfällt. Die erhaltene Dispersion ist
milchig weiß und enthält nach mikroskopischer Beurteilung Einzel-
kapseln von vorwiegend 3 bis 6 µm Durchmesser.

25 Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel so auf ein Papier
aufgezogen, dass sich nach dem Trocknen etwa 5 g der Mikrokapsel-
zubereitung pro m² auf dem Papier befinden. Das Papier riecht nur
wenig nach dem Duftstoff. Durch kräftiges Reiben mit einem Finger
zerstört man die Mikrokapseln auf einer Stelle des Papiers und
30 stellt einen starken Tannenduft an dieser Stelle fest. Die Mikro-
kapseln wurden mechanisch zerstört.

35

40

45

Patentansprüche

1. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem
5 Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen
Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die er-
hältlich ist durch entweder
- i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten
10 Monomeren, die umfassen:
- 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester
der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monome-
15 ren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder
- ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vor-
kondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern.
20
2. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, dass der mittlere Durchmesser der Mikrokapseln im Be-
reich von 1 bis 100 µm liegt.
- 25 3. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, dass das Verhältnis von Wandstärke zum Durch-
messer der Mikrokapseln im Bereich von 0,005 bis 0,1 liegt.
4. Mikrokapselzubereitung nach einer der vorhergehenden Ansprü-
30 che, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material bei
20 °C flüssig ist.
5. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhülle erhältlich
35 ist durch Polymerisation von 30 bis 95 Gew.-% eines oder meh-
rerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
5 bis 40 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren
und
0 bis 30 Gew.-% sonstiger Monomere.
40
- 45

24

6. Waschmittelzusammensetzung für Textilien oder Reinigungsmittelzusammensetzung für nichttextile Oberflächen, die Haut oder Haare, enthaltend eine Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 5
7. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, enthaltend wenigstens einen weiteren Bestandteil, ausgewählt unter Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen, Tensiden, Stellmitteln, Komplexbildnern, Phosphaten, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polymeren, Farbübertragungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyten, optischen Aufhellern, Enzymen, Schaumregulatoren, pH-Wert-Regulatoren, Viskositätsregler.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapselzubereitung, bei dem man ein hydrophobes Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, zusammen mit ethylenisch ungesättigten Monomeren, die
- 15
- 20 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere
- 25 umfassen, und wenigstens einem Polymerisationsinitiator in Wasser emulgiert und die Temperatur erhöht, um den thermischen Zerfall des Polymerisationsinitiators auszulösen.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapselzubereitung, bei dem man Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und/oder deren C₁-C₄-Alkylether in Wasser, in dem ein hydrophobes Material emulgiert ist, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, in Gegenwart eines Schutzkolloids säureinduziert kondensiert.
- 35

40

45